Über die Einwirkung von Ammoniak und Hydrazin auf die Ester anorganischer Säuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Marburg

vorgelegt von

HANS-ERICH SCHWARZKOPF

aus Stuttgart.

Marburg 1932

Dissertations-Verlag G. H. Nolte, Düsseldorf

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg als Dissertation
angenommen am 8. Februar 1952.

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Strecker

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1952.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEM VORMUND,

HERRN KONSUL MANFRED STRAUS, STUTTGART!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554407_0116

THEORETISCHER TEIL.

Die ersten Angaben über die Einwirkung von Ammoniak auf Ester organischer Säuren finden sich bei A. W. Hofmann[1]), der auf diesem Wege zu Säureamiden gelangte; in entsprechender Weise erhielt Curtius[2]) aus Ester und Hydrazinhydrat das Säurehydrazid.

In Analogie mit diesen Reaktionen sollte man aus Estern anorganischer Säuren bei der Umsetzung mit Ammoniak die entsprechenden Amidoverbindungen erwarten. Solche sind bereits in großer Zahl bekannt, wurden jedoch bisher meist durch Einwirkung von Ammoniak auf Säurehaloide dargestellt. Beispielsweise sei nur an die Bildung von Sulfamid aus Sulfurylchlorid und Ammoniak oder die des Siliciumimides aus Siliciumtetrabromid und Ammoniak erinnert. Bei diesen Umsetzungen entstehen aber häufig halogenhaltige Nebenprodukte, die unter Umständen nur schwer von der durch vollkommene Ammonolyse aus dem Halogenid entstandenen Verbindung abzutrennen sind, wie wir es bei der Darstellung des Selenstickstoffes finden. Unterwirft man jedoch an Stelle der Säurehaloide die Ester anorganischer Säuren der Ammonolyse, so können diese unerwünschten Nebenprodukte nicht entstehen. Aber darüber hinaus hat die Anwendung der Ester häufig noch weitere Vorteile: Leichtere Darstellung und größere Reinheit des Ausgangsmaterials.

Zunächst wurde das Verhalten des Schwefligsäure-Aethylesters untersucht. Carius[3]) hatte beim Behandeln einer verdünnten alkoholischen Lösung dieses Esters mit Ammoniakgas nach längerem Erhitzen im Bombenrohr auf 110° bis 120° Ammonsulfit und Aethylamin erhalten.

Bei unseren Versuchen wurde der unverdünnte Ester im Bombenrohr mit flüssigem Ammoniak überschichtet und im zugeschmolzenen Rohr bei Zimmertemperatur längere Zeit belassen. Nach dem Oeffnen der Bombe und dem Abdunsten des Ammoniaks erwies sich der Inhalt als unumgesetzter Ester. Auch weitere Ansätze des Diäthylsulfits mit flüssigem Ammoniak bei höheren Temperaturen zeigten dasselbe Ergebnis. Nur in einigen Fällen hatte sich bei nicht völligem Ausschluß von

1) B. **15**, 978 (1882).
2) B. **23**, 3023 (1890); J. pr. Ch. **50**, 276 (1894).
3) Ann. **110**, 221 (1859).

Feuchtigkeit spurenweise Ammonsulfit gebildet. Niemals ließ sich Aethylamin nachweisen. Auch Ansätze von Diäthylsulfit und flüssigem Ammoniak mit Zusätzen von Chlorzinkammoniak und Chlorcalcium zeigten bis 100° keine Umsetzung. In analoger Weise wurde nun das Diäthylsulfit sowohl mit Hydrazinhydrat wie mit wasserfreiem Hyrazin behandelt. Die erwartete Hydrazidbildung trat nicht ein, sondern in beiden Fällen wurde durch die reduzierende Wirkung des Hydrazins das Sulfit in das Mercaptan umgewandelt.

Noch eindeutiger und unter glatter Reduktion verlief die Einwirkung des Hydrazins auf den nun untersuchten Selenigsäure-Aethylester, was beim zunehmenden Metallcharakter des Selens gegenüber dem Schwefel zu erwarten war. Beim Versetzen des reinen oder mit Aether verdünnten Esters mit Hydrazin schied sich in stürmischer Reaktion metallisches Selen aus. Einkühlen des Esters in Aether-Kohlensäureschnee verhinderte zwar die Reaktion, aber bei langsamer Temperaturerhöhung trat sie in analoger Weise ein.

Im Gegensatz zum Schwefligsäure-Aethylester nahm die Einwirkung von Ammoniak beim Selenigsäureäthylester einen ganz anderen Verlauf.

Wurde durch dessen benzolische Lösung ein langsamer Strom von trockenem Ammoniak geschickt, so schied sich zuerst ein grünlich-gelber Niederschlag ab, der sich im Verlauf einer Stunde unter Stickstoffentwicklung schön orange-rot färbte. Das ausgefallene Produkt erwies sich als ein Gemisch von Selen, Selendioxyd und Selenstickstoff.

Bei Verwendung von flüssigem Ammoniak vollzieht sich die Reaktion zwischen dem Ester und dem Ammoniak augenscheinlich noch leichter, und das oben beschriebene grünlich-gelbe Zwischenprodukt war auch hier zu beobachten. Beim Einkühlen in Aether-Kohlensäureschnee erstarrte der Ester zu einer weißen Masse, über der das gasförmig eingeleitete Ammoniak sich kondensierte. Beim langsamen Erwärmen der Bombe auf Zimmertemperatur färbte sich zunächst das flüssige Ammoniak grünlich, dann schied sich an der Grenze zwischen Ammoniak und Ester das grünlich-gelbe Zwischenprodukt aus. Schmolz nun der Ester, so setzte stets unter Erwärmung eine lebhafte Gasentwicklung ein, gleichzeitig färbte sich das Produkt intensiv orange-rot. Der Inhalt der Bombe bestand nach Ablauf der Reaktion aus einem Gemisch von Alkohol, Selendioxyd, Selenstickstoff und wenig Selen. Ließ man bei dieser Umsetzung den Methylester der selenigen Säure an die Stelle des Aethylesters treten, so verlief die Reaktion mit allen ihren Begleiterscheinungen genau in der gleichen Weise.

Offenbar beruht die Bildung des Selenstickstoffs auf einer Substitution am Estermolekül, die neben Alkohol primär Amine

oder Imine des Selens liefert, was durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden könnte:

$$OSe(OR)_2 + 4\ NH_3 \longrightarrow Se(NH_2)_4 + H_2O + 2\ ROH \text{ bezw.}$$
$$OSe(OR)_2 + 2\ NH_3 \longrightarrow Se(NH)_2 + H_2O + 2\ ROH.$$

Das gebildete Wasser wirkt dann hydrolysierend auf Selenigsäureester oder auch auf gebildetes Amin bezw. Imin ein, wodurch der erhebliche Gehalt des Endproduktes an Seleniger Säure erklärt ist. Die intermediäre Bildung solcher Amine bezw. Imine nehmen auch W. Strecker und Claus[4]) bei der Darstellung des Selenstickstoffs aus Selenbromid und Ammoniak an; außerdem sprechen dafür später zu behandelnde Untersuchungen beim Borsäureester, wo bei der Einwirkung von Ammoniak die Bildung eines Imides nachgewiesen werden konnte. Auch das Auftreten von Selen und Stickstoff, die sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Selenigsäureester als Nebenprodukte zeigten, läßt sich durch die Annahme einer intermediären Imin- oder Aminbildung erklären. Denn ein Imin, das auch eventuell unter Ammoniakaustritt aus Amin entstand, kann sich nach der Gleichung

$$6\ Se(NH)_2 \longrightarrow Se_4N_4 + 2\ Se + 4\ NH_3 + 2\ N_2$$

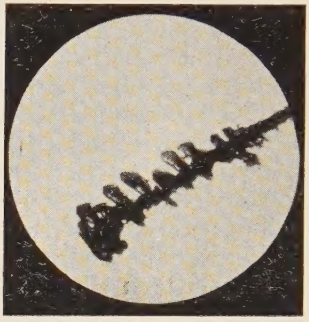
zu Selenstickstoff umsetzen. Daß diese Umsetzung quantitativ und einheitlich erfolgt, ist allerdings nicht anzunehmen, denn eine quantitative Bestimmung des bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Selenigsäureäthylester entstehenden Stickstoffs ergab kein stöchiometrisches Verhältnis.

Bisher wurde der Selenstickstoff aus dem Halogenid dargestellt, so von Verneuil[5]) aus dem Selentetrachlorid mit Ammoniak, während W. Strecker und Claus[6]) das Selenbromid mit Ammoniak umsetzten. Der gewonnene Selenstickstoff war stets halogenhaltig, weil die Ammonolyse augenscheinlich nie völlig zu Ende ging, und kleine Reste eines halogenhaltigen Derivates des Selenstickstoffs dem Reaktionsprodukt zäh anhafteten. In der Einwirkung von Ammoniak auf den Selenigsäure-Ester ist nun eine Methode gegeben, die völlig halogenfreien Selenstickstoff darzustellen gestattet. Das beigemengte metallische Selen, das gewöhnlich durch längeres Extrahieren des Selenstickstoffs mit Schwefelkohlenstoff entfernt wurde, konnte bequemer und schneller mitsamt dem beigemengten Selendioxyd durch Einbringung des Gemisches in kalte, 10%ige Cyankaliumlösung herausgelöst werden. Es hinterblieb der schön orange-rot gefärbte, vollkommen reine Selenstickstoff meist als amorphes Pulver. Infolge des Fehlens aller Verunreinigungen, die die Explosionsneigung und die Brisanz des Selenstickstoffs, wie schon früher beobachtet, stark herabsetzen, ist

4) B. **56**, 372 (1923).
5) Bl. (2). **38**, 548 (1882).
6) a.a.O.

das Produkt im Zustand höchster Reinheit außerordentlich empfindlich und nur mit größter Vorsicht zu handhaben.

Ueberraschenderweise fiel bei einem Ansatz von Selenigsäureäthylester mit flüssigem Ammoniak in der Bombe der Selenstickstoff kristallisiert aus. Die mikroskopische Untersuchung ergab folgende Bilder:



I

II

Es handelt sich (vergl. vor allem Bild II) um durchsichtige Nadeln mit gerader Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols im polarisierten Licht. Die Nadeln sind an den beiden Enden durch Kristallflächen abgestumpft[7]). Man kann schließen, daß es sich analog dem Schwefelstickstoff[8]) um monokline Prismen (pseudotetragonal) handelt. Die Neigung zur Kristallbildung scheint bei dem Selenstickstoff im Gegensatz zu dem gut kristallisierenden Schwefelstickstoff merkwürdigerweise sehr gering zu sein. Der Selenstickstoff ist bisher stets nur als amorphes Pulver erhalten worden und in dem jetzt beobachteten Fall müssen durch einen unkontrollierbaren Zufall gerade die für die Kristallisation günstigen Bedingungen geschaffen worden sein, die sich nicht willkürlich reproduzieren lassen. Denn trotz vieler Versuche unter stets wechselnden Bedingungen ist es bei aller Mühe nie wieder gelungen, noch einmal ein kristallisiertes Präparat zu erhalten. Leider konnte auch für den kristallisierten Selenstickstoff kein Lösungsmittel gefunden werden, um die Molekulargröße zu bestimmen. Eine Molekulargewichtsbestimmung von dieser reinen Substanz wäre besonders deshalb sehr erwünscht gewesen, weil bisher nur ein Versuch zu einer kryoskopischen Bestimmung in Eisessig von H. B. van Valkenburgh und J. C. Bailer jr.[9]) gemacht worden ist. Das Resultat dieser Bestimmung bestätigt zwar die bereits von

7) Für die mikroskopische Untersuchung sei Herrn Dr. Kolbe vom mineralogischen Institut nochmals der ergebenste Dank ausgesprochen.

8) Vgl. Groth: Chem. Kristallographie I. 153.

9) J. Am. Chem. Soc. **47**, 2134 (1925)

Strecker und Claus[10]) angenommene Formel Se_4N_4, ist aber vielleicht nicht als unbedingt zuverlässig anzusehen, da die Bestimmungen mit 0,0468 g und 0,014 g in 12,8 und 12,0 g Lösungsmittel ausgeführt wurden, eine Verdünnung, die durch die große Schwerlöslichkeit des Selenstickstoffs bedingt war. Da der Selenstickstoff in größeren Mengen und vor allem in größter Reinheit erhalten worden war, wurden einige seiner früher an nicht ganz reinem Material beobachteten Umsetzungen nachgeprüft.

So hatten W. Strecker und Claus beim Behandeln von Selenstickstoff mit verdünntem Chlorgas ein Produkt erhalten, für das sich aus den Analysenwerten die Formel $SeNCl_3$ berechnete. Zur Prüfung dieser Formel wurden einige Chloriesierungsversuche mit dem aus Ester und Ammoniak dargestellten völlig reinen Produkt unternommen, da im Hinblick auf das Verhalten des Schwefelstickstoffs gegen Halogene sich Zweifel an der Richtigkeit dieser Formel ergeben hatten. Es zeigte sich, daß bei erschöpfender Chlorierung, die bei der gesteigerten Empfindlichkeit des reinen Präparates nur mit äußerster Vorsicht und mit durch Kohlendioxyd verdünntem Chlorgas erreicht werden konnte, ein Gemisch von Selentetrachlorid und Ammonselenit entsteht. Das bei den älteren Versuchen angenommene Zwischenprodukt existiert also nicht.

Da der Schwefelstickstoff mit Chlorwasserstoff reagiert und in einer Reaktion, die mit einer Hydrolyse vergleichbar ist, Chlorschwefel liefert und den gesamten Stickstoff in Form von Ammoniak bezw. Chlorammonium abspaltet, so sollte auch beim Selenstickstoff eine Reaktion in ähnlichem Sinne zu erwarten sein. Versuche in dieser Richtung stießen zunächst auf Schwierigkeiten, da der Selenstickstoff auf die Einwirkung des Chlorwasserstoffs in jeder Form mit Explosion reagierte. Verdünnung des gasförmigen Chlorwasserstoffs mit Kohlendioxyd und Durchführung der Reaktion in kleinen Portionen führten schließlich zum Ziel und es zeigte sich, daß bei der Umsetzung neben Ammoniumchlorid und Ammonselenit auch noch Selenwasserstoff entstand. Beiläufig angestellte Versuche zeigten weiter, daß die von Strecker und Claus durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf eine ätherische Lösung von Selenchlorür dargestellte Verbindung Se_2NCl tatsächlich diese Zusammensetzung hat, dagegen gelang es nicht, die von diesen Autoren beschriebene Bromverbindung Se_2N_2Br durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Selenbromür mit flüssigem Ammoniak zu gewinnen. Die nach der von Strecker und Claus beschriebenen Methode erhaltenen Präparate gaben wechselnde Analysenwerte, die mit einer rationellen Formel noch nicht in Einklang zu bringen waren.

10) a.a.O.

Im Gegensatz zu den Selenigsäureestern blieb der Selensäuremethylester gegen flüssiges Ammoniak zunächst indifferent. Versuchte man, durch Temperaturerhöhung eine Umsetzung zu erzwingen, so trat Zersetzung unter Abscheidung von Selen ein.

Aehnlich den Selenigsäureestern reagierte dagegen wieder der Ortho-Tellurigsäure-Aethylester. Leitete man in den unverdünnten Ester gasförmiges Ammoniak ein, so fiel ein hellgelber Niederschlag, der mit metallischem Tellur durchsetzt war, da eine Zersetzung des sehr empfindlichen Esters nicht vermieden werden konnte. Kondensierte man über dem in der Kohlensäure-Aether-Mischung erstarrten Ester Ammoniak und beließ die Bombe sechs Stunden bei 60°, so entstand das gleiche Produkt, das nach dem Abdunsten des Ammoniaks neben Alkohol als eine hellgelbe Masse, verunreinigt durch Brocken von Tellur und Telluriger Säure, zurückblieb. Das nicht einheitliche gelbe Produkt verpuffte an der Flamme, verlor diese explosive Eigenschaft aber beim Behandeln mit Wasser, wobei es sich gleichzeitig rein weiß färbte. Die Ammonolyse des Tellurtetraäthylates ist also nicht bis zum Tellurstickstoff gegangen, da dieser nach den Untersuchungen von Metzner[11]), W. Strecker und C. Mahr[12]) gegen kaltes Wasser beständig ist, sondern hat den von W. Strecker und Ebert[13]) schon beschriebenen ammonobasischen, explosiven Zwischenprodukten ähnliche Verbindungen geliefert. Die Unlöslichkeit des Tellurs und Tellurstickstoffs in allen Lösungsmitteln und die Zersetzlichkeit der ammonobasischen Zwischenprodukte mit Wasser machten leider eine Trennung der entstandenen Reaktionsprodukte unmöglich. Es entfällt dadurch auch die Möglichkeit, mit dieser Reaktion den Tellurstickstoff ohne die gleichzeitige Bildung von Ammonhalogenid in der gleichen Weise wie den Selenstickstoff darzustellen, was besonders wünschenswert gewesen wäre, da bei der Umsetzung aus Tellurbromid und Ammoniak ein reines Tellurnitrid nicht gewonnen werden kann.

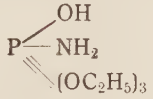
Die Ester der Sauerstoffsäuren des Stickstoffs gaben wiederum keine Reaktion mit flüssigem Ammoniak. Nur durch Spuren von Feuchtigkeit waren beim Isoamylnitrit und beim Aethylnitrat geringe Mengen des Esters verseift worden, und neben der Hauptmenge unumgesetzten Esters hatten sich die durch Hydrolyse entstandenen Ammonsalze in Form von kleinen, öligen Tropfen auf dem Boden der Bombe abgesetzt. Es handelt sich bei diesen öligen Substanzen um hochsiedende Lösungen von Ammoniak in Ammonnitrit bezw. Ammonnitrat. Besonders letztere Auflösung von Ammoniak in

11) Ann. d. Ch. Ph. (7) **15**, 257 (1898).
12) Dissertation Marburg 1928.
13) B. **58**, 2527 (1925).

Ammonnitrat ist als Divers'sche Flüssigkeit bekannt und als Lösung beider Bestandteile ineinander bei Zimmertemperatur flüssig, denn der Fließpunkt des Ammonnitrates wird durch Auflösen von Ammoniak erniedrigt, umgekehrt der Siedepunkt des Ammoniaks erhöht.

Ebensowenig ließ sich mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak beim Ortho-Phosphorigsäureäthylester eine Umsetzung erzielen, höchstens trat auch hier wieder spurenweise Verseifung ein.

Im Gegensatz dazu entstand beim Zusammenbringen von Phosphorsäure-triäthylester und flüssigem Ammoniak bei tiefer Temperatur eine weiße Kristallmasse, die durch Absaugen des flüssigen Anteils des Reaktionsgemisches und Waschen mit stark gekühltem Petroläther isoliert werden konnte. Da die Kristalle schon bei geringer Temperaturerhöhung unter Zerfall schmolzen, mußten sie zur Bestimmung des Verhältnisses von Ammoniak zu Ester sofort in Salpetersäure gelöst und analysiert werden. Es ergab sich dabei ein Verhältnis von 2,5 Teilen Ester : 3,3 Teilen Ammoniak. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur erleidet das Additionsprodukt eine Veränderung. Die bei 157° schmelzenden schuppigen Kristalle, die beim Abdunsten des Ammoniaks aus dem nach dreitägigem Erhitzen erhaltenen Reaktionsgemisch hinterblieben und mit Toluol gewaschen werden konnten, lieferten bei der Analyse Zahlen, die für eine Formel $O{-}P(OC_2H_5)_3 \cdot NH_3$ sprachen. Es ist somit die Annahme, daß durch Addition eine Verbindung von der Formel



entstanden sei, nicht von der Hand zu weisen.

Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Ortho-Borsäureester wurde schon von H. Meerwein und B. Rank[14]) studiert, um die Additionsfähigkeit der Borsäureester auch gegenüber Ammoniak festzustellen. Die beiden Autoren konnten z. B. bei tiefen Temperaturen aus Ortho-Borsäureäthylester und flüssigem Ammoniak ein Anlagerungsprodukt der Formel

$$B(OC_2H_5)_3 \cdot 3\ NH_3$$

erhalten.

Durch eigene Versuche sollte ermittelt werden, ob im geschlossenen Rohr bei Temperaturerhöhung das Ammoniak vielleicht unter Substitution, d. h. unter Ersatz von Alkoxylgruppen durch Amidogruppen auf den Borsäureester einwirkte. In der Tat schien dies der Fall zu sein, da unter den Reaktions-

14) Dissertation Marburg 1931.

produkten Aethylalkohol nachgewiesen werden konnte. Das feste, weiße Produkt, das nur in ganz geringen Mengen sich ausschied, ergab je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Werte für Stickstoff und Bor. Es schien aus einem Gemisch von Borsäure und den erwarteten Substitutionsprodukten zu bestehen, die aber bei den kleinen Substanzmengen nicht rein herausgearbeitet werden konnten. Um wenigstens qualitativ einen Gehalt des Gemisches an Borimid festzustellen, wurde nach den Angaben von Stock und Blix[15]) in das Bombenrohr ein mg gepulverter Stangenschwefel eingegeben, der dann auch nach längerem Erhitzen der Bombe auf 100° mit entstandenem Borimid die bei Stock und Blix beschriebene tiefblaue Lösung ergab. Eine zur Kontrolle angesetze Lösung der gleichen Menge Schwefels in flüssigem Ammoniak ergab die von Moissan[16]) schon beschriebene purpurrote Färbung. Nach gleichfalls längerem Erhitzen auf 100° war diese Lösung jedoch völlig farblos. Die Neigung zur Bildung eines Substitutionsproduktes scheint also recht gering zu sein.

Ebenso wie das Ammoniak lagerte sich das Hydrazin mit dem Borsäureester zu einer flüssigen Additionsverbindung zusammen, die vom überschüssigen Ester auf Grund ihrer größeren Dichte getrennt werden konnte. Es handelte sich um eine sehr lockere Molekülverbindung der Formel

$$B(OC_2H_5)_3 \cdot 6\ N_2H_4,$$

die leicht Hydrazin abspaltete und bei der Destillation glatt in Ester und Hydrazin zerfiel. Die Bildung eines Hydrazids konnte auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nicht erreicht werden.

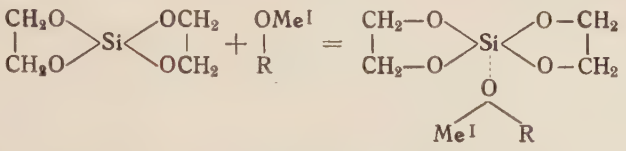
Für den Nachweis eines Ersatzes der Oxäthylgruppen durch Aminogruppen schien die Reaktion zwischen Ortho-Kieselsäureäthylester und Ammoniak sich besonders zu eignen. War doch unter den Reaktionsprodukten hier das Siliciumimid zu erwarten, das sich bei seiner hohen Beständigkeit leicht fassen und nachweisen lassen mußte. Durch die Versuche ergab sich jedoch, daß nicht einmal eine Anlagerung des Ammoniaks an den Ester stattfand. Wohl hatte sich nach längerem Behandeln sowohl der ätherischen Lösung mit Ammoniakgas wie des reinen Esters mit flüssigem Ammoniak ein weißer, lockerer Niederschlag abgeschieden, den man zunächst für ein Reaktionsprodukt halten konnte, zumal er stickstoffhaltig war und nach Ammoniak roch. Bei genauerer Untersuchung aber ergab sich, daß der Ammoniakgehalt keinem stöchiometrischen Verhältnis entsprach, und daß das Ammoniak nur adsorbiert war; im Vacuum gab nämlich das weiße Pulver alles Ammoniak ab, und der Rückstand war reine Kieselsäure,

15) B. **34**, 3045 (1901).
16) Compt. rend. **132**, 510 (1901).

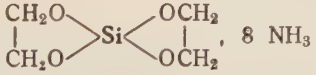
die ihre Existenz einer geringen Verseifung des Esters durch eingedrungene Feuchtigkeit verdankte. Bei Versuchen, die danach unter absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt wurden, trat dann die früher beobachtete Abscheidung eines festen weißen Produktes nicht mehr ein.

Ebensowenig wie mit Ammoniak gelang die Umsetzung oder Anlagerung mit Hydrazin. Beim Kochen mit wasserfreiem Hydrazin unter Rückfluß und beim Erhitzen in der Bombe auf 145° wirkten das Hydrazin und das Siliciumtetra-äthylat, die in zwei Schichten getrennt blieben, nicht aufeinander ein.

Vollkommen anders verhielt sich dagegen der Ortho-Kieselsäure-diglycolester. Dieser cyclische Ester addiert nach den Untersuchungen von H. Meerwein und W. Kairies[17]) Alkalialkoholat unter Bildung von Salzen einer Alkoxosäure mit koordinativ fünfwertigem Silicium.



Mit der Fähigkeit zur Bildung solcher Salze von Alkoxosäuren scheint auch die Neigung zur Anlagerung von Ammoniak parallel zu gehen. Denn bei tiefen Temperaturen bildete Kieselsäurediglycolester mit flüssigem Ammoniak eine weiße Additionsverbindung, ähnlich der des Borsäureesters von H. Meerwein und B. Rank[18]). Die Analyse der weißen Substanz, die sich beim Zusammenbringen von Kieselsäurediglycolester und flüssigem Ammoniak bildete, ergab Werte, die zu der Formel



führten.

Durch Erhöhung der Temperatur änderte sich an dem Ablauf des Versuches nichts. Auch nach dreitägigem Erwärmen der Bombe auf eine Temperatur von 100° war als einziges Reaktionsprodukt nur die Additionsverbindung entstanden. Eine Substitution läßt sich also durch Temperatursteigerung nicht erzwingen.

Mit wasserfreiem Hydrazin reagierte Kieselsäure-diglycolester unter starker Erwärmung und Auflösung. Die anfangs klare Lösung wurde nach kurzer Zeit zu einem gallertartigen Kuchen, sodaß man also auch hier annehmen darf, daß eine Anlagerung erfolgt. Leider ist aber das Produkt dieser Reaktion äußerst unbeständig und erleidet bei dem Versuch, es zu isolie-

17) Dissertation Marburg 1931.
18) l. c.

ren, auch bei vorsichtiger Behandlung völligen Zerfall. Abdestillieren des überschüssigen Hydrazins, Auswaschen mit Aether oder Trocknen auf Ton führten stets zu einer Abspaltung des Hydrazins. Aehnliche Erfahrungen waren bereits vorher bei dem Additionsprodukt von Borsäureester und Hydrazin gemacht worden, aber hier handelte es sich um eine flüssige Substanz, die sich in ihrer Dichte von dem Ester stark unterschied, sodaß eine Trennung der beiden nach der Reaktion entstandenen Schichten möglich war.

Auch der Titansäure-butylester gab mit Ammoniak bei tiefen Temperaturen ein Additionsprodukt der Zusammensetzung

$$Ti(OC_4H_9)_4, 6\ NH_3.$$

Aber ebensowenig wie beim Kieselsäure-diglycolester konnte eine Substitution erreicht werden.

Mit wasserfreiem Hydrazin wurde in alkoholischer Lösung ein gallertartiges Produkt erhalten, das beim Behandeln im Vacuum zu einer gelben, hornartigen Masse mit muscheligem Bruch zusammenschrumpfte. Eine Isolierung war aus demselben Grunde wie beim Umsetzungsprodukt des Kieselsäure-diglycolesters mit Hydrazin nicht möglich.

Aus vorstehenden Untersuchungen ergibt sich, daß von den Ortho-Säureestern

Tellur-4-äthylat,
Bor-3-äthylat,
Silicium-2-glycolat und
Titan-4-butylat

mit Ammoniak unter Addition bezw. Substitution reagieren.

Bei Silicium-4-äthylat und Phosphor-3-äthylat erfolgte weder Addition noch Substitution.

Dieses unterschiedliche Verhalten ist besonders auffällig im Falle des Silicium-4-äthylates und Silicium-2-glycolates, da man von ihnen mit Rücksicht darauf, daß sie beide Ester der gleichen Orthosäure sind, gleiches Verhalten erwarten sollte.

Nun haben aber H. Meerwein und Th. Bersin[19]) gefunden, daß eine ganze Reihe von Orthosäure-estern sich mit Metallalkoholaten zu komplexen Salzen und mit Alkoholen zu den diesen Salzen zu Grunde liegenden Alkoxo-Säuren vereinigen. Dieser Addition dürfte, wie bereits schon einmal angedeutet wurde, die Anlagerung von Ammoniak an die Ester solcher Säuren genau entsprechen. Denn alle Orthosäure-ester, die nach vorstehenden Untersuchungen sich mit Ammoniak umgesetzt hatten, gehören zu diesen reaktionsfähigen Alkoxyden.

Auch die bereits erwähnte auffällige Erscheinung, daß sich das Silicium-4-äthylat gegen Ammoniak anders verhält als das Silicium-2-glycolat, findet hier seine Parallele. H. Meerwein

19) Ann. **476**, 113 (1928).

und W. Kairies[20]) haben nämlich beobachtet, daß Kieselsäure-diglycolester Alkoholat und Alkohol addiert, während Siliciumtetraäthylat dieses nicht vermag.

Außer den oben erwähnten Ortho-Säureestern waren auch die Ester der schwefligen, selenigen, salpetrigen Säure und das Aethylnitrat und -phosphat untersucht worden, die sich von den Formeln wasserärmerer Säuren herleiten. Von diesen Estern reagierte alleine der Selenigsäureäthylester und das Triäthylphosphat mit Ammoniak. Bei dieser Reaktion kann man wohl mit einer gewissen Sicherheit annehmen, daß die Addition an diese Ester unter Betätigung von Hauptvalenzen an das doppelt gebundene Sauerstoffatom des Estermoleküls erfolgt, und nicht, wie bei den Ortho-Säureestern, unter Bildung von Molekülverbindungen.

20) l. c.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Schwefligsäure-äthylester.

5 g Diäthylsulfit, das nach den Angaben von Arbusow[1]) aus Thionylchlorid und absolutem Aethylalkohol hergestellt worden war, wurden in ein Bombenrohr aus Jenaer Glas eingegeben. Verschlossen war dieses mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch den ein Einleitungsrohr bis 3 cm über den Boden der Bombe und ein kurzes Ableitungsrohr führten. Die Bombe wurde in Aether-Kohlensäureschnee eingekühlt und durch das Einleitungsrohr trockenes Ammoniakgas geleitet und über dem Ester kondensiert.

Um möglichst trockenes Ammoniak in Reaktion zu bringen, wurde folgende schon von W. Strecker und C. Mahr[2]) angegebene Versuchsanordnung gewählt, die auch bei allen weiteren Versuchen Anwendung fand.

Das Ammoniak aus der Bombe wurde durch Aetzkali-Natronkalk vorgetrocknet und dann in einem Kühlgefäß über metallischem Natrium kondensiert. Das vom Natrium nach Entfernung des Kältebades abdestillierende Ammoniak gelangte durch ein eingeschliffenes Rohrstück mit entsprechend gestelltem Dreiwegehahn und durch das Einleitungsrohr in das Bombenrohr und wurde über dem Ester durch Aether-Kohlensäure kondensiert. Das Ableitungsrohr des Bombenrohres war mit einem Natronkalkrohr verschlossen.

War nun Ammoniak im Ueberschuß über dem Ester kondensiert, so wurde der Ammoniakstrom aus dem Kühlgefäß nach Umstellung des Dreiwegehahnes durch ein am eingeschliffenen Rohrstück seitlich angesetztes Rohr nach Passieren eines Natronkalkrohres in den Abzug geleitet. Dann wurde die Bombe abgenommen, der Gummistopfen mit dem Einleitungs- und Ableitungsrohr durch einen einfach durchbohrten Stopfen mit Natronkalkrohr ersetzt und die Bombe zugeschmolzen.

Nach 40stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Bombe aufs Neue eingekühlt, geöffnet und mit einem Gasableitungsrohr versehen, das in vorgelegte, mit Eis-Kochsalz gekühlte ca. 30%ige Salzsäure tauchte. Bei Zimmertemperatur destillierte langsam das Ammoniak ab und wurde von der Salz-

1) C. 1909, II, 684.
2) l. c.

säure absorbiert. Nach Eindampfen der Vorlage auf dem Wasserbade hinterblieb reines Ammoniumchlorid. Die Isonitrilreaktion und Senfölprobe verliefen negativ. Es hat sich kein Aethylamin gebildet.

Zwei weitere Ansätze derselben Estermenge mit flüssigem Ammoniak in der Bombe wurden drei Stunden lang auf 65 bezw. 85° erhitzt und zeigten dasselbe Ergebnis. Geringe Mengen eines ausgeschiedenen weißen Salzes erwiesen sich als Ammoniumsulfit und verdankten ihr Entstehen spurenweiser Verseifung des Esters durch beim Zuschmelzen der Bombe eingedrungene Feuchtigkeit.

Zusätze von Chlorzinkammoniak, das nach den Angaben von V. Merz und P. Müller[3]) aus geschmolzenem Zinkchlorid mit Ammoniak hergestellt wurde, und von wasserfreiem Calciumchlorid blieben ohne Einfluß auf die Umsetzung.

Einwirkung von Hydrazinhydrat und Hydrazin auf Schwefligsäure-äthylester.

10 g Diäthylsulfit wurden mit 8 g Hydrazinhydrat in einem kleinen Rundkolben auf dem Wasserbade 8 Stunden lang erhitzt und das Reaktionsprodukt im Vacuum fraktioniert. Es destillierten bis 40° bei 14 mm Druck Wasser mit Mercaptan und Hydrazin über, dann traten starkes Aufschäumen und Zersetzung ein. Die gleiche Zersetzung unter Auftreten von Mercaptan ergab der Ester beim Kochen mit wasserfreiem Hydrazin unter Rückfluß.

Einwirkung von Hydrazin auf Selenigsäure-äthylester.

Das Diäthylselenit wurde aus Selenylchlorid und Natriumäthylat dargestellt. 20 g Natrium wurden in 200 ccm absolutem Alkohol unter Rückflußkühlung gelöst und nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols zu dem Brei von Natriumäthylat 70 g Selenylchlorid unter Eiskühlung und häufigem Umschwenken zugetropft. Das Selenylchlorid war aus Selendioxyd und Selentetrachlorid als gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 82—83° / 19 mm im Bombenrohr bei 200—250° erhalten worden. Das durch geringe Selenausscheidung erdbeerfarbene Produkt aus Selenylchlorid und Natriumäthylat wurde ausgeäthert und der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Aethers auf dem Wasserbade wurde das Diäthylselenit nach zweimaliger Destillation als wasserklare Flüssigkeit vom Kochpunkt 83—85° / 14 mm erhalten.

Je 3 g des Esters wurden unverdünnt und in ätherischer Lösung tropfenweise mit wasserfreiem Hydrazin versetzt. In stürmischer Reaktion schied sich in beiden Fällen rotes Selen aus,

3) B. **19**, 2902 (1886).

das nach dem Abfiltrieren keine Ammoniak- oder Hydrazinentwicklung gab und sich glatt in Cyankalium als Kaliumselenocyanat auflöste.

In Aether-Kohlensäure gekühlt, erstarrten Ester und Hydrazin. Die Umsetzung trat jedoch bei langsamem Erwärmen auf Zimmertemperatur in derselben Weise ein.

Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Selenigsäureester.

20 ccm über Natrium getrocknetes Benzol wurden in einen Rundkolben gegeben, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch diesen führten ein Einleitungsrohr bis auf den Boden des Rundkolbens, ein Ableitungsrohr zum Azotometer und ein Tropftrichter. Das Azotometer war mit 25%iger Salzsäure beschickt. Durch längeres Durchleiten von trocknem Ammoniak wurde die Apparatur luftfrei gemacht und dann durch den Tropftrichter 3,111 g Selenigsäureäthylester in das Benzol getropft. Schon die ersten Ammoniakblasen erzeugten in der Lösung eine grünliche Suspension, die sich aber bald bei weiterem Einleiten von Ammoniak unter Stickstoffentwicklung rötlich-braun färbte.

Nach 1¾ Stunden wurde das entstandene Produkt abgenutscht und bei 105° vorsichtig getrocknet. Durch Auswaschen mit Wasser konnte Selendioxyd, mit Cyankalium das Selen herausgelöst werden. Der Rückstand war reiner Selenstickstoff.

1,8710 g Reaktionsprodukt ergaben bei der Analyse:

$SeN = 0{,}5162\ g = 27{,}6\%$
$Se = 0{,}0818\ g = 4{,}4\%$
$SeO_2 = 1{,}2730\ g = 68{,}0\%.$

($N_2 = 38$ ccm; $t = 18°$; $p = 732$ mm; $N_2 = 0{,}042$ g.)

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Selenigsäure-äthylester.

5 g Diäthylselenit wurden in der bekannten Weise mit überschüssigem, flüssigem Ammoniak in der Bombe in Reaktion gebracht, wobei die im theoretischen Teil bereits erwähnten Zwischenprodukte beobachtet wurden. Bei dieser Reaktion war besondere Vorsicht am Platze. Die geschilderte Umwandlung des grünlich-gelben Zwischenproduktes in den orange gefärbten Selenstickstoff ist ja bekanntlich von Erwärmung und starker Stickstoffentwicklung begleitet. Eine Beobachtung der Reaktion war in diesem kritischen Stadium nicht immer ganz ungefährlich. Zwei von den angesetzten Bomben waren der plötzlichen Druckerhöhung nicht gewachsen und explodierten unter Zertrümmerung des Abzuges.

War nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur das Reaktionsprodukt einheitlich orangerot geworden, so wurde nach dem Einkühlen in Aether-Kohlensäureschnee die Bombe

durch Abbrechen der Kapillare — nicht am Gebläse! — geöffnet. Durch ein aufgesetztes Natronkalkrohr destillierte das Ammoniak ab, und der Röhreninhalt wurde mit wenig absolutem alkoholfreiem Aether auf ein Filter gespült. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdunsten des Aethers im Vacuum Aethylalkohol vom Siedepunkt 76,5—77°, identifiziert durch die Jodoformprobe. Das feste Produkt wurde bei 105° getrocknet und enthielt:

$SeN = 48{,}8\%$
$Se = 5{,}3\%$
$SeO_2 = 45{,}8\%$.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Selenigsäure-methylester.

6 g Selenigsäure-methylester, der aus Natriummethylat und Selenylchlorid als wasserklare Flüssigkeit vom Siedepunkt 69° / 15 mm erhalten worden war, wurden in ganz analoger Weise mit flüssigem Ammoniak behandelt. Das Methylselenit setzte sich in genau der gleichen Weise um wie der Aethylester.

Analyse des Selenstickstoffs.

Zur Analyse wurde der Selenstickstoff einige Stunden in verdünnter 10%iger Cyankaliumlösung belassen, abfiltriert, ausgewaschen bis zum Verschwinden der Cyanidreaktion und im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wurde er vorsichtig vom Filter abgehoben und in kleinen Pappschächtelchen aufbewahrt.

Zur Stickstoffbestimmung wurden gewogene Mengen des Selenstickstoffs im Destillierkolben mit 50%iger Natronlauge zersetzt und das gebildete Ammoniak in vorgelegter 0,1 n Salzsäure aufgefangen und gegen Methylorange zurücktitriert. Zur Selenbestimmung wurde der Selenstickstoff mit verdünnter Salpetersäure zum Sieden erhitzt, bis aller Selenstickstoff bis auf geringe Reste von ungelöstem, schwarzem Selen in Lösung gegangen war. Nun wurde schwach ammoniakalisch gemacht, nach Zugabe von etwas Salzsäure mit Hydrazinsulfat gekocht und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich das schwarze Selen völlig abgesetzt hatte. Dann wurde heiß filtriert und als metallisches Selen gewogen.

Stickstoffbestimmung.

0,1868 g Sbst. verbr. 20,2 ccm 0,1 n HCl;
0,0228 g Sbst. verbr. 2,45 ccm 0,1 n HCl.
Ber.: N = 15,02%; Gef.: N = 15,1%; 15,04%.

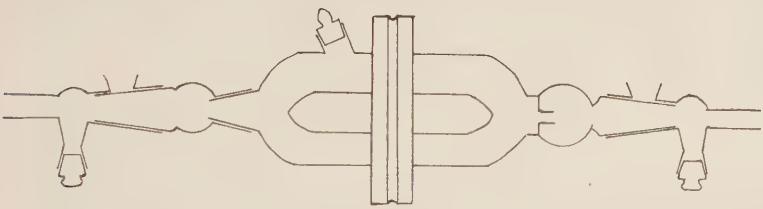
Selenbestimmung.

0,2326 g Sbst. — 0,1980 g Se;
0,3190 g Sbst. — 0,2720 g Se.
Ber.: Se = 85,0%; Gef.: Se = 85,1%; 85,2%.

Chlorierung des Selenstickstoffs.

Nach dem von Strecker und Claus[4]) angegebenen Verfahren wurden kleine Mengen — etwa 20 mg — von Selenstickstoff unter einer sehr dünnwandigen Glasglocke, die auf einem passenden Korkstopfen aufgesetzt werden konnte, der Einwirkung sehr verdünnten Chlorgases ausgesetzt. Das Zuleitungsrohr und Ableitungsrohr waren durch den Korken geführt. Die Verdünnung des Chlorgases wurde so geregelt, daß das Chlor während der ersten halben Stunde mit der 12fachen, während der zweiten halben Stunde mit der 10fachen und während der dritten halben Stunde mit der dreifachen Menge Kohlendioxyd verdünnt war. Dann konnten gleiche Mengen von Chlor und Dioxyd, ja sogar Chlor im Ueberschuß verwandt werden. Nach je 5 Stunden wurde das jetzt dunkler gefärbte Produkt vorsichtig in einer Achatreibschale pulverisiert, wobei es aber häufig explodierte, und dann weitere 5 Stunden anchloriert. Bei der qualitativen Untersuchung dieses anchlorierten Produktes erwies es sich als ein Gemisch aus Selentetrachlorid, wenig Selen und unzersetztem Selenstickstoff.

Zur völligen Chlorierung wurde nun nicht, wie bei Strecker und Claus, das anchlorierte Produkt in einer Chloratmosphäre stehen gelassen, sondern das im Verlauf von drei Wochen durch die Einwirkung verdünnten Chlorgases auf Selenstickstoff portionsweise erhaltene Ausgangsmaterial wurde vereinigt und in eine drehbare Glastrommel gebracht. Diese hat, wie Figur



zeigt, etwa die Form eines Kühlerschweinchens und ist an beiden Enden in eingeschliffenen Röhren drehbar gelagert. An die Laufschliffe sind kleine Trichterchen angeschmolzen, die, mit Phosphorsäure-Graphit gefüllt, eine kontinuierliche Schmierung und Dichtung der Laufschliffe ermöglichen. Ueberschüssige Phosphorsäure, die an den spitzen Enden der Schliffe abläuft, wird in kleinen mit eingeschliffenen Stopfen versehenen Vorratsgefäßen gesammelt. Zur besseren Durchmischung der Substanz hat die Trommel eine Rille, so daß sich das Pulver bei der Umdrehung der Trommel überschlägt. Außerdem wurden dem Reaktionsprodukt Glasperlen beigemischt. Auf die Drehtrommel ist als Riemenscheibe ein großer Kork mit Rille aufgeschoben. Der Antrieb erfolgt durch einen Elektromotor.

4) B. **56**, 372 (1923).

Die Trommel wurde nun in langsame Umdrehung versetzt und durch die Apparatur 20 Stunden lang ein langsamer Strom von trockenem Chlor geleitet. Schon nach wenigen Stunden färbte sich das dunkle Ausgangsprodukt hell und erwies sich nach Beendigung des Versuches als ein Gemisch aus Selentetrachlorid, Selendioxyd und Ammonselenit, das seine Entstehung Spuren von Wasser verdankte.

Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf Selenstickstoff.

Wie mit reinem Chlor oder Brom, so reagiert der Selenstickstoff auch mit Chlorwasserstoff unter Explosion. So wurde zur Untersuchung dieser Einwirkung die oben zur Anchlorierung des Selenstickstoffs benutzte Apparatur in Anwendung gebracht. Durch einstündiges Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd wurde die Apparatur luftfrei gemacht und dann langsam ein Gemisch von trockenem Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd hindurchgeschickt. Wieder färbten sich die kleinen in Reaktion gebrachten Mengen von Selenstickstoff dunkler. Das Ableitungsrohr der Apparatur tauchte in Kupfersulfatlösung, in der durch den bei der Umsetzung entstehenden Selenwasserstoff Kupferselenid abgeschieden wurde. Aus dem Rückstand ließ sich nach 18- bezw. 24-stündiger Einwirkung mit Wasser wieder ein Gemisch von Selentetrachlorid, Selendioxyd und Ammonselenit ausziehen, während ein geringer unlöslicher, rotgefärbter Anteil wiederum aus wenig Selen und unumgesetztem Selenstickstoff bestand.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Selenchlorür.

Das Selenchlorür wurde aus berechneten Mengen Selentetrachlorid und Selen im Bombenrohr bei 100° dargestellt. Das gebildete Selenchlorür löst sich im Gegensatz zum Selentetrachlorid in Schwefelkohlenstoff und konnte auf diese Weise von unumgesetzem Tetrachlorid befreit werden und hinterblieb nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs im Vacuum als braungelbe Flüssigkeit.

Da das Selenchlorür ein gutes Lösungsmittel für elementares Selen ist, mußte nach dem Verdünnen mit absolutem Aether vom abgeschiedenen Selen filtriert werden. Die klare ätherische Lösung wurde stark verdünnt, bis auf etwa Weißweinfarbe, mit Aether-Kohlendioxyd stark abgekühlt und unter dauerndem Rühren mit einem Glasstab flüssiges Ammoniak im Ueberschuß zugegeben. Die ätherische Lösung färbte sich stark gelb und wurde nach kurzem Stehen durch ein Faltenfilter von abgeschiedenem Selen befreit. Nach dem Abdunsten des Aethers im Vacuumexsikkator an der Saugpumpe hinterblieb

das von Strecker und Claus schon beschriebene, leichte, rötlich-gelbe Pulver vom typischen, an frisch gebrannten Kaffee erinnernden Geruch, dem nach den Analysenwerten die Formel Se_2NCl zukam.

0,0834 g Sbst. — 0,0638 g Se;
0,0833 g Sbst. — verbr. 3,6 ccm 0,1 n HCl;
0,1043 g Sbst. — 0,0729 g AgCl.
Se_2NCl: Ber.: Se = 76,2%; Gef.: Se = 76,5%.
Ber.: N = 6,7%; Gef.: N = 6,05%.
Ber.: Cl = 17,1%; Gef.: Cl = 17,3%.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Selensäure-äthylester.

5 g Diäthylselenat, das nach Strecker und Daniel[5]) aus Aethyljodid und Silberselenat erhalten werden kann, wurden in der bekannten Weise in der Bombe mit flüssigem Ammoniak zusammengebracht und 24 Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Da sich keine Umsetzung bemerkbar machte, wurde die Bombe nunmehr noch fünf Stunden auf 40—60° im Schießofen erhitzt, mit dem Ergebnis, daß sich der Ester unter Abscheidung von schwarzem Selen zersetzt hatte.

Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Ortho-Tellurigsäure-äthylester.

Das Tellurtetraäthylat wurde nach den Angaben von H. Meerwein und Th. Bersin[6]) aus berechneten Mengen Natriumäthylat und einer alkoholischen Lösung von Tellurtetrachlorid als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 126° / 15 mm erhalten.

1 g des Esters wurde, in einem Kügelchen eingeschmolzen, in ein dickwandiges Reagenzrohr gebracht und dieses mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Zu- und Ableitungsrohr verschlossen. War nach halbstündigem Durchleiten von trockenem Ammoniak die Luft verdrängt, so wurde durch Hinunterschieben des Einleitungsrohres das Kügelchen zerdrückt und der Ester mit dem Ammoniakgas in Reaktion gebracht. Der Ester färbte sich zunächst schmutzig braun, während mit dem Ammoniakstrom Alkohol abdestillierte, nahm aber bei weiterem Durchleiten von Ammoniak hellere Farbe an. Eine Probe des trockenen, ausgefallenen gelben Produktes verpuffte an der Flamme und erwies sich im übrigen identisch mit dem aus flüssigem Ammoniak und Tellurtetraäthylat in größeren Mengen erhaltenen Produkt.

5) Ann. **462**, 192 (1928).
6) Ann. **476**, 147 (1929).

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Ortho-Tellurigsäure-äthylester.

5 g Tellurtetraäthylat wurden im Bombenrohr mit flüssigem Ammoniak überschichtet. Da nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur der in Aether-Kohlendioxyd erstarrte Ester nicht flüssig geworden war und nur an der Grenze zwischen Ester und flüssigem Ammoniak geringe Reaktion eingetreten war, wurde die Bombe noch 6 Stunden auf 60° erwärmt. Da der eingebrachte Ester schon durch ausgeschiedenes Tellur dunkel gefärbt war, enthielt auch das Umsetzungsprodukt mit flüssigem Ammoniak Brocken von Tellur und neben Alkohol ein zitronengelb gefärbtes, nicht einheitliches Produkt, das an der Flamme verpuffte. Der in diesem Gemisch der tellurigen Säure beigemengte explosive Stoff verlor diese Eigenschaft aber beim Behandeln mit kaltem Wasser, eine Erfahrung, die auch schon Ebert, sowie Mahr bei der Darstellung des Tellurstickstoffs aus dem Bromid mit den von ihnen angenommenen ammonobasischen, explosiven Zwischenprodukten machten. Eine Trennung konnte bei der Unlöslichkeit der Reaktionsprodukte in allen Lösungsmitteln nicht durchgeführt werden. Außerdem machte mir eine besonders starke Empfindlichkeit gegen die Giftwirkung der Derivate des Tellurs eine weitere Beschäftigung mit den Verbindungen dieses Elementes unmöglich.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Iso-Amylnitrit und Aethylnitrat.

Beide Ester ergaben, wie schon geschildert, keine Umsetzung mit flüssigem Ammoniak außer geringer Bildung von Ammoniumnitrat bezw. -nitrit bei Ansätzen, bei denen beim Zuschmelzen der Röhren der Zutritt der Luftfeuchtigkeit nicht sorgfältig vermieden war. Das abdestillierende Ammoniak enthielt kein Amin.

Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorigsäure-äthylester.

Beim Durchleiten von gasförmigem Ammoniak durch 6 g Triäthylphosphit hatte sich erst nach vier Tagen eine geringe Spur einer öligen Schicht in dem spitz zulaufenden Boden des Reaktionsgefäßes abgesetzt. Die Hauptmenge des unumgesetzten Esters vom Siedepunkt 155—156° wurde vorsichtig abgegossen und die zurückbleibende kleine ölige Schicht mit Aether verrieben, wobei sie zu einer weißen Kristallmasse erstarrte. Diese gab die Reaktionen des Ammonphosphites, reduzierte Quecksilberchlorid zu Kalomel und gab nach Oxydation mit Salpetersäure die Reaktionen der Phosphorsäure. Das gleiche Verhalten zeigte der Ester gegen flüssiges Ammoniak. Auch nach sechs Tagen war keine Umsetzung eingetreten, abgesehen von der Bildung geringer Spuren von Ammoniumphosphit.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Phosphorsäure-triäthylester.

5 g Triäthylphosphat, „aether phosphoricus" von Schuchhardt, wurden im Bombenrohr mit flüssigem Ammoniak behandelt. Der Ester war beim Einkühlen in Aether-Kohlendioxyd nicht erstarrt, bildete aber mit dem sich kondensierenden Ammoniak weiße Kristalle. Das Bombenrohr wurde nun in passender Höhe abgeschnitten, ein Gummistopfen mit Tauchnutsche eingesetzt und unter andauernder Kühlung mit Aether-Kohlendioxyd zunächst der Ueberschuß von flüssigem Ammoniak abgesaugt. Dann wurden die weißen Kristalle mehrmals mit gleichfalls in Aether-Kohlendioxyd vorgekühltem Petroläther nachgewaschen. Bei allen diesen Operationen mußte jede Erwärmung über die Temperatur des Kältebades sorgfältig vermieden werden, da das entstandene Additionsprodukt schon bei Zimmertemperatur unter Ammoniakabspaltung leicht zerfällt. Das dreimal mit Petroläther gewaschene Produkt wurde dann in verdünnte Salpetersäure eingegeben, in der es sich zersetzte. Der freiwerdende Ester schied sich zunächst als ölige Schicht auf der Lösung ab und lieferte nach Zusatz größerer Mengen Wasser eine feine Suspension, die auf 100 ccm aufgefüllt wurde. Das Ammoniak konnte aus einer aliquoten Menge dieser Suspension nach Zugabe von Natronlauge direkt abdestilliert werden. Zur Bestimmung des Phosphors mußte der Ester, der sich ziemlich widerstandsfähig zeigte, durch längeres Kochen mit Salpetersäure unter schließlichem Zusatz einiger Federmesserspitzen von Kaliumchlorat zerstört werden, worauf die Fällung mit Ammonmolybdat vorgenommen werden konnte.

Die Analyse ergab 0,05596 g Ammoniak und 0,079 g Phosphor. Also entsprachen

2,5 Teile Phosphor — 3,3 Teilen Ammoniak.

In einem zweiten Ansatz wurden 7 g Triäthylphosphat in der Bombe mit überschüssigem Ammoniak drei Tage lang auf 115° erhitzt. Nach Abdunsten des Ammoniaks hinterblieben weiße, schuppige Kristalle, die durch Aufschlämmen in Toluol von anhaftendem Ester befreit werden konnten. Schmelzpunkt = 157°. Nach zweitägigem Trocknen im Vacuumexsikkator über Schwefelsäure wurden sie analysiert. Der Phosphorgehalt wurde nach Carius bestimmt.

0,8276 g Sbst. — verbr. 41,3 ccm 0,1 n HCl;
0,2597 g Sbst. — verbr. 12,95 ccm 0,1 n HCl;
0,4532 g Sbst. — 0,2779 g $Mg_2P_2O_7$;
$C_6H_{18}O_4NP$: Ber.: NH_3 = 8,5%; Gef.: NH_3 = 8,5; 8,5%.
Ber.: P = 15,6%; Gef.: P = 17,1%.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Borsäure-triäthylester.

Der Borsäure-triäthylester wurde nach den Angaben von C o h n[7]) aus Borsäureanhydrid und absolutem Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt und hatte den Siedepunkt 117°.

5 g des Esters wurden mit flüssigem Ammoniak in der Bombe 70 Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Beim Abkühlen der homogenen Flüssigkeit in Aether-Kohlendioxyd bildete sich wieder das feste, weiße Additionsprodukt der Formel: $B(OC_2H_5)_3 . 3\ NH_3$, das von M e e r w e i n und R a n k schon dargestellt und analysiert worden ist. Nun wurde die Bombe geöffnet und kam langsam auf Zimmertemperatur, wobei das primär gebildete Additionsprodukt verschwand. In der zurückbleibenden klaren Flüssigkeit des unumgesetzten Esters befand sich ein geringer Niederschlag eines leichten, weißen Körpers mit bei jedem Ansatz wechselndem Gehalt an Stickstoff und Bor. Es entstanden stets nur geringe Mengen, selbst bei Steigerung der Reaktionstemperatur auf 130° und bei der Ausdehnung der Einwirkungsdauer auf 120 Stunden.

Nachweis des Borimides:

5 g Ester wurden mit 1 mg Stangenschwefel versetzt. Dann wurde Ammoniak darüber kondensiert, worauf man die Bombe in der gewohnten Weise erhitzte. Nach dem Erhitzen hatte das Ammoniak eine tiefblaue Farbe angenommen, eine Reaktion auf Borimid, die von S t o c k und B l i x angegeben wurde. Eine zur Kontrolle angesetzte Lösung von Schwefel in Ammoniak ohne Ester war nach dem Erhitzen von 100° völlig farblos.

Einwirkung von Hydrazin auf Borsäure-triäthylester.

5 g Borsäureäthylester wurden in ein kleines, offenes Bombenrohr eingebracht, das mit einem Tropftrichter versehen und durch ein Phosphorpentoxydrohr gegen Feuchtigkeitszutritt geschützt war. In den Tropftrichter waren 6 Mol = 7 g Hydrazin eingewogen. Ließ man nun langsam das Hydrazin zum Ester tropfen, so bildeten sich zwei Schichten heraus, von denen die obere aus unumgesetztem Ester bestand. Die untere wurde mit Zugabe des Hydrazins immer größer, während Ester verbraucht wurde. War nun aller Ester bis auf eine kleine Schicht mit dem Hydrazin umgesetzt, so wurden in einem kleinem Scheidetrichter die beiden Schichten getrennt. Es muß mit einem Ueberschuß an Ester gearbeitet werden, da ein Ueberschuß an Hydrazin keine Schicht bildet, sondern sich mit dem entstandenen Produkt mischt.

7) C. 1911, I, 1806.

Die entstandene Verbindung spaltet sehr leicht Hydrazin ab, raucht an der Luft und zerfällt bei der Destillation glatt in Borsäureester und Hydrazin.

Zur Analyse des entstandenen Additionsproduktes wurden gewogene Mengen der flüssigen Verbindung mit Wasser zersetzt. Der Gehalt an Hydrazin wurde nach Stollé[8]) jodometrisch unter Zusatz von Natriumbikarbonat bestimmt. Zur Bestimmung des Bors neutralisierte man die Lösung mit Salzsäure, wobei Methylorange als Indikator diente, und titrierte alsdann die freie Borsäure mit Natronlauge unter Zusatz von Mannit und mit Phenolphtalein als Indikator.

0,1081 g Sbst. — verbr. 25,1 ccm 0,1 n NaOH;
0,0158 g Sbst. — verbr. 11,25 ccm 0,1 n Jodlösg.

$B(OC_2H_5)_3 . 6N_2H_4$: Ber.: B = 3,2%; Gef.: B = 2,5%.
Ber.: N_2H_4 = 56,8%; Gef.: N_2H_4 = 56,9%.

Einwirkung von Hydrazin auf Borsäureester bei höherer Temperatur.

5 g Borsäure-äthylester wurden mit 6 g Hydrazin in einem kleinen Bombenrohr im Schüttelofen 16 Stunden lang bei 150° geschüttelt. Es zeigte sich keinerlei Veränderung nach dem Erkalten, die Flüssigkeit erwies sich wieder als $B(OC_2H_5)_3 . 6N_2H_4$.

Analyse: B = 2,3%; N_2H_4 = 56,5%.

Einwirkung von Ammoniak auf Ortho-Kieselsäure-äthylester in ätherischer Lösung.

Das Siliciumtetraäthylat wurde nach der Vorschrift von Dearing und Reid[9]) aus Siliciumtetrachlorid und absolutem Alkohol mit dem Siedepunkt 165—167° gewonnen.

Die Einwirkung des gasförmigen Ammoniaks geschah in folgender Apparatur:

Ein zylindrisches, spitz nach unten zulaufendes Gefäß hat einen eingeschliffenen Deckel, durch den ein Einleitungsrohr, ein Tropftrichter und ein Ableitungsrohr führen, letzteres bis auf den Boden des Spitzgefäßes. Es ist zweimal rechtwinklig gebogen und trägt am Ende einen Schliff, der in eine kleine Glassinternutsche paßt. Durch einen Ammoniakstrom wurde die Apparatur bei geschlossenem Hahn des Tropftrichters luftfrei gemacht und dann durch diesen Tropftrichter eine 30%ige absolut ätherische Lösung von Siliciumtetraäthylat eingegeben. Nach 7stündigem Durchleiten von Ammoniak hatte sich ein weißer, gallertartiger Niederschlag abgeschieden, der nach Schließen des Hahnes mit Ammoniak direkt auf die Nutsche gedrückt und mehrmals mit absolutem Aether nachgewaschen wurde. Nun

8) J. pr. Ch. **66**, 332 (1902).
9) C. 1929, I, 368.

wurde die Nutsche samt Niederschlag in einer Trockenpistole bei 12 mm Druck unter Heizung mit siedendem Alkohol 30 Stunden lang vom anhaftenden Ammoniak befreit. Das Produkt enthielt danach kein Ammoniak mehr und erwies sich als reines Siliciumdioxyd. Diese Bildung der Kieselsäure durch spurenweise Verseifung des Esters konnte auch bei der Einwirkung flüssigen Ammoniaks beobachtet werden, unterblieb jedoch, als bei einem weiteren Ansatz von 5 g Ester mit flüssigem Ammoniak sorgfältig jeder Zutritt von Feuchtigkeit vermieden wurde.

Einwirkung von Hydrazin auf Kieselsäure-äthylester.

20 g Siliciumtetraäthylat wurden mit 16 g Hydrazin drei Tage lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Gleichzeitig wurden 10 g Ester mit 8 g Hydrazin im Bombenrohr 25 Stunden lang bei 145° geschüttelt. In beiden Fällen hatte keine Umsetzung stattgefunden. Der Ester und das Hydrazin blieben in zwei Schichten getrennt.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Kieselsäure-diglycolester.

Zur Darstellung des Esters nach K n o r r und W e y l a n d [10]) wurden zunächst 117 g Siliciumtetraäthylat und vier Mol Glycol = 140 g bei 60° lebhaft turbiniert und nach sieben Stunden das Gemisch im Vacuum bei 100° vom Aethylalkohol befreit. Als das Destillationsthermometer 65° zeigte, wurde unterbrochen und der entstandene Kieselsäure-tetraglycolester, eine sirupöse Flüssigkeit, in einen weithalsigen Rundkolben mit tief angesetztem Fraktionieraufsatz übergegossen. Bei 110° Oelbadtemperatur und 11 mm Druck spaltete nun der Kieselsäure-tetraglycolester Glycol ab. Zur vollständigen Abspaltung wurde die entstandene weiße, blasige Masse zerkleinert und aufs Neue im Vacuum erhitzt; zuletzt kurze Zeit auf 180°. Der entstandene Kieselsäure-diglycolester, eine feste, amorphe, weiße Masse zeigte den theoretischen Siliciumgehalt.

0,3592 g Sbst. — 0,1438 g SiO_2;
$C_4H_8O_4Si$: Ber.: Si = 18,7%; Gef.: Si = 18,7%.

2 g des Kieselsäure-diglycolesters wurden im Bombenrohr mit flüssigem Ammoniak überschichtet und 30 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Aus dem Ester war ein weißes Produkt entstanden, das bei der Temperatur des Aether-Kohlendioxydes mit der Tauchnutsche vom überschüssigen flüssigen Ammoniak befreit und mit vorgekühltem Petroläther nachgewaschen wurde. Zum Schluß wurde längere Zeit ein trockener Luftstrom hindurchgesaugt.

10) D. R. P. 285 285.

Zur Analyse wurde das entstandene, bei Temperaturerhöhung zerfallende Additionsprodukt in Salzsäure eingegeben und das Verhältnis Silicium zu Ammoniak bestimmt.

Es entsprachen 0, 0832 g Si — 0,4088 g NH_3, was einem Verhältnis von 1 Teil Ester und 8 Teilen Ammoniak gleichkommt.

Ein zweiter Ansatz von Ester mit flüssigem Ammoniak wurde drei Tage lang auf 100° erhitzt, lieferte aber nach Beendigung des Versuches das gleiche Additionsprodukt, das auf die angegebene Weise zur Analyse gebracht wurde.

0,353 g Si — 1,737 g NH_3.
1 Tl. Ester : 8 Tle. Ammoniak.

Einwirkung von Ammoniak auf Ortho-Titansäure-butylester.

Zur Darstellung des Titanbutylates wurden nach Bischoff und Adkins[11]) 26 g Natrium in 600 ccm absolutem Butylalkohol gelöst und in einem Witt'schen Kolben zu dem Butylat unter lebhaftem Rühren und Kühlung mit Eis 52 g Titantetrachlorid innerhalb drei Stunden getropft. War das Reaktionsgemisch nach dem Zutropfen des Titantetrachlorides noch drei Stunden im Oelbad unter Rühren bei 140° mit aufgesetztem Rückflußkühler gekocht worden, so wurden aus einem Destillierkolben im Vacuum zunächst bei 60° Badtemperatur der Ueberschuß des Butylalkohols, dann unter Steigerung der Badtemperatur bis 260° das rohe Butylat als gelbliches Oel abdestilliert. Bei weiterer Fraktionierung wurde das reine Titanbutylat bei einer Temperatur von 190—192° und einem Druck von 12—13 mm erhalten.

Durch eine Lösung von 10 g Titanbutylat in 25 ccm absolutem Alkohol wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 30 ccm über Natrium kondensiertes Ammoniak als Gas geleitet. Nach dreistündigem Durchleiten erwies sich die klare, gelbe Lösung nach dem Abdestillieren des Aethylalkohols als unumgesetzter Ester.

6 g Titanbutylat wurden im Bombenrohr in Aether-Kohlendioxyd eingekühlt und über der zähen, glasigen Masse des Esters flüssiges Ammoniak im Ueberschuß kondensiert. Ließ man nun die Bombe auf Zimmertemperatur kommen und kühlte sie dann unter dauerndem Schütteln abermals ein, so erstarrte der ganze Ester zu einer festen, weißen Masse, die sich aber beim abermaligen Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder in Ester und Ammoniak schied. Nach 20stündigem Erwärmen auf 100° hinterblieb nach dem Abdestillieren des Ammoniaks unumgesetzter Ester.

Zur Bestimmung des bei der Temperatur des Aether-Kohlendioxydbades entstandenen Zwischenproduktes wurden wiederum 6 g Titanbutylat mit flüssigem Ammoniak unter Um-

11) Am. Soc. **46**, 257 (1924).

schütteln eingekühlt, die Bombe aufgeschnitten und mit einer Tauchnutsche in der schon früher angebenen Weise das entstandene Additionsprodukt isoliert und zur Analyse gebracht. Es entsprachen 0,76 g Ti — 1,64 g NH_3, was einem Verhältnis von 1 Tl. Ti zu 6 Tln. NH_3 gleichkommt.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1929 bis Dezember 1931 im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Strecker,

auf dessen Anregung hier die Untersuchungen vorgenommen wurden, bin ich für seine stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung aufrichtigsten Dank schuldig. Zugleich sei mir gestattet,

Herrn Prof. Dr. H. Meerwein

für das stets erwiesene Wohlwollen und für manchen wertvollen Ratschlag wärmsten Dank auszusprechen.

LEBENSLAUF.

Am 23. Juli 1906 wurde ich, Hans-Erich Schwarzkopf, in Stuttgart in W. als Sohn des praktischen Arztes Dr. med. Emil Schwarzkopf und seiner Ehefrau Jula, geb. Braun, geboren. Ich besitze die württembergische Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Nach dreijährigem Besuch der Vorschule besuchte ich das Gymnasium Philippinum zu Marburg, welches ich Ostern 1924 mit dem Reifezeugnis verließ. Ich studierte dann Chemie an der Philipps-Universität zu Marburg und bestand dort am 9. Februar 1928 das erste Verbands-Examen verbunden mit Prüfung in Physik, am 31. Juli 1929 das zweite Verbandsexamen verbunden mit Prüfung in physikalischer Chemie. Von Oktober 1929 bis Dezember 1931 war ich mit vorliegenden Untersuchungen beschäftigt.

Meinen akademischen Lehrern, den Herren Anschütz, v. Auwers, Baars, Grüneisen, Jaeck, Krollpfeiffer, Meerwein, Schaefer, Senftleben, Strecker, Thiel, Weigel, Weyrich, Wittig bin ich für meine Ausbildung dankbar.